

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

243558

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 155/06

[22] Prihlásené 14 02 84

[21] (PV 1030-84)

[40] Zverejnené 17 09 85

[45] Vydané 15 11 87

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing. CSc.; HUTÁR EDUARD ing.; LUČANSKÝ DUŠAN ing. CSc.;  
KUBALA VOJTECH ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy koncentrovaných, jemne dispergovaných kovových solí  
alkylditiokarbamidových kyselín

1

2

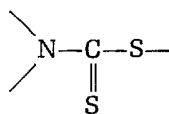
Vynález sa týka spôsobu prípravy koncentrovaných, jemne dispergovaných kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín reakciou vodorozpustnej soli alkylditiokarbamidovej kyseliny s najmenej jednou vodorozpustnou soľou mangánu a/alebo zinku a/alebo medi. K hlavnému produktu zrážacej reakcie sa po odstránení soli vznikajúcej v reakčnej zmesi ako vedľajší produkt zrážacej reakcie pridá látka s teplotou varu jej zmesi s vodou nižšou ako teplota varu vody, pričom táto látka je obmedzene miešateľná s vodou a jej merná hmotnosť pri rovnakej teplote je nižšia alebo vyššia než jej merná hmotnosť vody. Po prípadnom pridaní soli zinku a/alebo mangánu a/alebo medi sa táto zmes pri atmosferickom alebo nižšom tlaku uvedie do varu, zo zmesi pár po ich kondenzácii sa oddelí voda a látka alebo zmes látok charakterizovaných uvedenými vlastnosťami sa vracia späť do prostredia, v ktorom dochádza k varu a destilácii zmesi.

Vynález je možné využiť v priemyselnej praxi.

243558

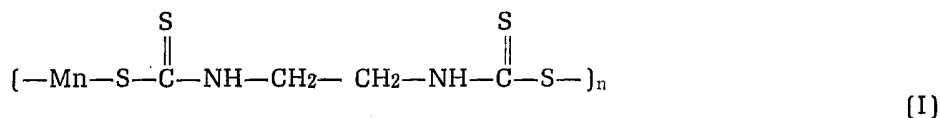
Vynález sa týka spôsobu prípravy koncentrovaných, jemne dispergovaných kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín.

Viacere organické zlúčeniny síry, obsahujúce skupinu:

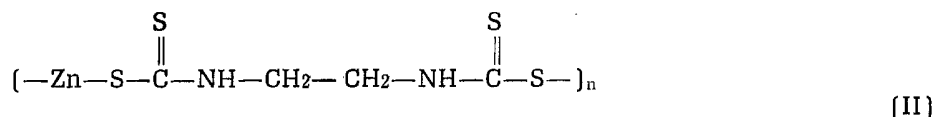


patria medzi dnes už tradične vyrábané a používané agrochemikálie, ako sú napríklad mnohé významné fungicídy (NABAM, AMBAM, MANEB, ZINEB, MANKOZEB, FERBAM, TERBAM, MARBAM, ZIRAM, PROPI-NEB, resp. MEZINEB, METIRAM), fumiganty (VAPAM), nematocídy (MYLON), moridlá na suché morenie semien (THIRAM), resp. THIURAM).

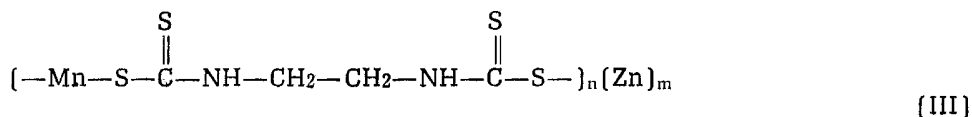
Niektoré zo zlúčenín tohoto typu našli



ZINEB [1,2-etánbisditiokarbamát zinočnatý] (II)



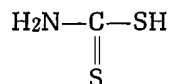
MANKOZEB (koordináčna zlúčenina zinočnatého kationu s 1,2-etánbisditiokarbamátom manganatým) (III)



Pri značnom zjednodušení možno uviesť, že ich príprava prebieha v dvoch stupňoch. V prvom reakcii 1,2-etándiamínu (etyléndiamínu), sírouhlíka a príslušnej alkálie ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca/OH}_2$ ) vo vodnom prostredí vzniká príslušná vodorozpustná

využitie tiež ako inhibítory nitrifikácie, priemyselné fungicídy, gumárenské chemikálie, humánne a veterinárne terapeutiká, inhibítory mikrobiálnej korózie kovov, chemické-analytické reagenty a podobne.

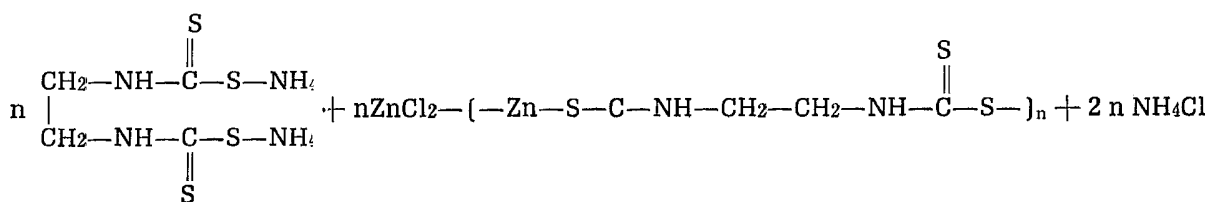
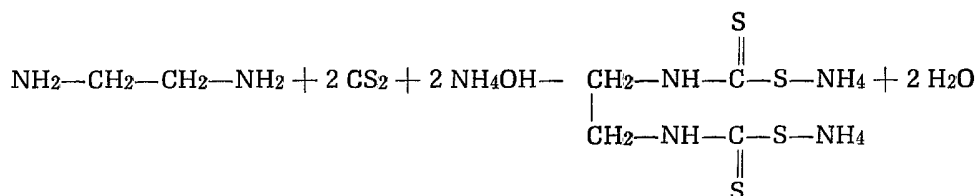
Ich hlavnými predstaviteľmi sú ditiokarbamidany (ditiokarbamáty) odvodené od hypotetickej kyseliny ditiokarbamidovej:



Náhradou vodíkov aminoskupiny alkylmi a vodíkov ditiokarboxylovej skupiny kovom sa obvykle významne ovplyvňuje agrochemická účinnosť týchto látok.

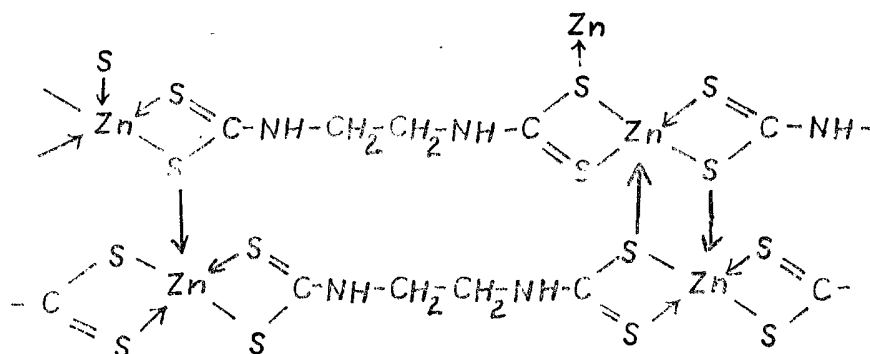
Medzi najdôležitejšie fungicídy ditiokarbamátového typu patrí MANEB (1,2-etánbisditiokarbamát manganatý) (I)

sol' kyseliny 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej, ktorá sa v nasledujúcom stupni zráža manganatým a/alebo zinočnatým iónom, najčastejšie vodným roztokom síranu alebo chloridu.



Dvojsodná soľ 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny (NABAM), prvá zo synteticky pripravených bisditiokarbamátov, bola po prvý krát pripravená v laboratóriách firmy Rohm and Haas Co. v roku 1935 HESTERom. Niekoľko rokov neskôr HESTER a HILL (USA pat. č. 2 317 765) a tiež DIMOND, HEUBERGER a HORSFALL (Phytopathology, 1943, 33, 1 095) opísali fungicídne vlastnosti týchto zlúčenín. Tieto dve zistenia mali rozhodujúci význam pre rozvoj 1,2-etán-bis-ditiokarbamátov ako najrozšírenejších fungicídov organickej povahy používaných v poľnohospodárskej praxi.

Históriu ich vývoja uvádzajú vo svojom prehľade MOREHART a GROSSAN (Agricul-



Prípravou kovových solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny, najmä MANEBu, ZINEBu a MANKOZEBu, sa zapodieva viacerou odborných publikácií a patentov. Možno z nich uviesť napríklad tieto: USA pat. č. 2 504 404, 2 855 418, 2 974 156, 3 379 610, 3 497 598, 3 856 836, 4 217 293, francúzske patenty č. 1 158 574 a 1 234 005, britský pat. č. 1 107 568, NSR pat. č. 2 710 469 a belgický patent č. 890 669.

V nich opisované vsádzkové spôsoby prípravy sa líšia podmienkami prípravy, ako napríklad: druhom použitej vodorozpustnej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny ako i druhom vodorozpustnej soli mangánu a/alebo zinku použivanej na zrážanie, poradím pridávania reagujúcich zložiek, ich koncentráciou, hodnotou pH reakčnej zmesi, teplotou, druhom používaných stabilizujúcich a iných prísad, spôsobom separácie reakčnej zmesi, spôsobom sušenia produktu a podobne.

Ako uvádza NEWSOME (Ethylenbisdithiocarbamates and Their Degradation Products - Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. XI, Academic Press, Inc. 1980) deriváty 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny sú pomerne málo stabilné.

Medzi produktami rozkladu boli identifikované:

etyléntiomočovina ( $C_3H_6N_2S$ ),  
etylénmočovina ( $C_3H_6N_2O$ ),

tural Experiment Station, University of Delaware, Bulletin No. 357, 1965].

Na rozdiel od NABAMu, ktorý je dobre rozpustný vo vode, z ktorej ho možno i kryštalizovať vo forme definovanej zlúčeniny (b. t. 80 až 81 °C), štruktúra MANEBu, ZINEBu a MANKOZEBu nie je dnes ešte úplne objasnená. Podľa najnovších štúdií tieto majú polymérny charakter, čím sa vysvetľuje aj ich veľmi slabá rozpustnosť vo vode.

VONK (Decomposition of bisdithiocarbamates and their metabolism by plants and microorganismus. Dizertačná práca, Utrecht, apríl 1975) predpokladá napr. u ZINEBu takúto polymérno-koordinačnú štruktúru:

2-imidazolín ( $C_3H_6N_2$ ),  
etyléntiurammonosulfid ( $C_4H_4N_2S_3$ ),  
etylén-bis-izotiokyanát ( $C_4H_4N_2S$ )

a niektoré ďalšie. (LUDWIG, R. A. — THORN, G. D. — UNWIN, C. H.: Can. J. Bot. 1955, 33, s. 42 až 59; CZEGLEDI-JANKO, G.: J. Chromatog. 1967, 31, s. 89 až 95.)

Ako ukázali vo svojej publikácii BONTONYAN a LOOKER (J. Agric. Food Chem. 1973, 21, s. 338 až 341) MANEB sa javí byť menej stabilný než produkty obsahujúce zinok.

ENGST a SCHNAAK (Z. Lebensm.-Unters. Forsch. 1967, 134, s. 216 až 221) a tiež HY-LIN (Bull. Environ. Contam. Toxicol 1973, 10, s. 227 až 233) zistili, že rozkladom MANEBu vo vodnom prostredí vznikajú takmer všetky z už uvedených zlúčenín.

Viacere z vedľajších nežiaducich produktov môžu vzniknúť v reakčnej zmesi už pri príprave kovových solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny, a to najmä vtedy, keď sú pre priebeh vedľajších reakcií vytvorené priaznivé podmienky. THORN a LUDWIG (J. Appl. Chem. 1962, 12, s. 90 až 92) napríklad uvádzajú, že účinkom vzdušného kyslíka na vodné roztoky NABAMu v prítomnosti  $Mn^{2+}$ -solí (katalytický účinok) vzniká etyléntiurammonosulfid a etyléntiomočovina.

Rovnaké látky identifikovali vo vodných suspenziách MANEBu i ENGST a SCHNAAK (Z. Lebensm.-Unters. Forsch. 1970, 143, stra-

na 99). Títo autori navyiac určili v uvedenom systéme prítomnosť etyléntiuramdisulfidu.

Prítomnosť etyléntiomochoviny v reakčných zmesiach pri príprave ZINEBU, MANEBU a MANKOZEBU potvrdil tiež BONTROYAN a spolupracovníci (J. Ass. Offic. Anal. Chem., 1972, 55, s. 923).

S cieľom inhibovať tvorbu nežiaducich vedľajších produktov v procese výroby ditiokarbamidov a stabilizovať reakčné produkty bolo v uplynulom období patentovaných celý rad zlúčenín. Sú to najmä tieto: siričitan sodný alebo vápenatý (USA pat. č. 2 665 285), hexametyléntetramín-urotropín (NSR pat. č. 1 113 607; USA pat. číslo 2 974 156; francúzsky pat. č. 1 234 005), prípravok rôznych kovových solí (holandský pat. č. 288 629); 1,3,5-tris (kyanometyl) hexahydrotriazín a/alebo dinitrózo-pentametyléntetramín (britský pat. č. 1 119 029), o-, m-, alebo p-fenyléndiamín (francúzsky pat. č. 1 374 622), paraformaldehyd (francúzsky pat. č. 1 344 342; USA pat. č. 4 217 293), formaldehyd (USA pat. č. 3 856 836 a číslo 4 217 293) a tiež niektoré ďalšie.

Podľa niektorých zahraničných prác v snahe prehĺbiť polymérny charakter štruktúry kovových solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny, najmä MANEBU, a tým zvýšiť stabilitu týchto zlúčenín, odporúča sa pri ich príprave používať koncentrované roztoky všetkých reakčných zložiek.

Z praktických poznatkov, ako aj z údajov odbornej a patentovej literatúry je známe, že pri obvyklom spôsobe prípravy kovových solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny získava sa produkt zrážacej reakcie vo forme pomerne veľmi hrubozrnnej, rýchlo sedimentujúcej zrazeniny, ktorú je potrebné v ďalších fázach technologického procesu ďalej upravovať mletím.

Suché, ale aj mokré mletie produktov uvedeného typu je zdrojom značného zvyšovania investičnej a energetickej náročnosti technologického procesu a vytvára tiež priaznivé podmienky pre oxidačnú, hydrolytickú a tepelnú degradáciu účinnej látky.

Aj keď stupeň disperzity častíc produktu zrážacej reakcie možno významne ovplyvniť podmienkami, za ktorých prebieha príprava kovových solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny (čs. AO č. 237 874), dosahovaná jemnosť produktu zväčša priamo nespĺňa požiadavky kladené v tomto smere na finálne prípravky.

Prinajmenšom s rovnakými problémami v podmienkach technologickej prevádzkovej praxe je spojené tiež odvodňovanie produktov zrážacej reakcie po odstránení soli tvoriacej sa v reakčnej zmesi ako vedľajší produkt zrážacej reakcie (obvykle amónna, sodná, draselná alebo vápenatá soľ príslušného aniónu — väčšinou síran, chlorid alebo octan).

Nízka teplotná stabilita (pyrolýza prebieha nad 130 až 135 °C, pričom produkty najmä v prítomnosti vody a voľných kovových

katiónov sa rozkladajú už i pri teplotách len málo vyšších než je teplota mliečností) a tiež to, že väčšina kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín tvorí hydráty viažuce rozdielne množstvo vody vo svojich kryštálových mriežkach, kladie obvykle mimoriadne požiadavky na sušenie produktov tohoto typu.

Dosiahnutie čo najvyššieho stupňa dehydratácie produktov zrážacích reakcií má však značný význam z hľadiska zabezpečenia potrebnej stability účinnej látky vo finálnych prípravkoch v priebehu ich skladovania. Z uvedených dôvodov sa sušenie týchto reakčných produktov realizuje často vo viacerých stupňoch, pričom obvykle sa pracuje v ochrannnej vrstve inertných plynov a pri značne znížených tlakoch.

V tejto súvislosti sa v prevádzkovej praxi uplatnila napríklad kombinácia rozprašovacej sušiarne s následnou dehydratáciou takto predsušeného materiálu jeho šetrným ohrevom za intenzívneho premiešavania za vákua. Aj z naznačeného vidno, že odvodňovanie kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín je investične, prevádzkovo a energeticky veľmi náročnou operáciou, ktorá kladie mimoriadne vysoké nároky na vybavenosť prevádzky viacerými špeciálnymi a len ťažko dostupnými zariadeniami a vyžaduje vysokú úroveň dodržiavania technologickej disciplíny.

Teraz sa zistilo, že prevažnú väčšinu uvedených nedostatkov je možno eliminovať spôsobom prípravy koncentrovaných a jemne dispergovaných kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín reakciou vodorozpustnej soli alkylditiokarbamidovej kyseliny s najmenej jednou vodorozpustnou soľou mangánu a/alebo zinku a/alebo medi podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že k hlavnému produktu zrážacej reakcie, po odstránení soli vznikajúcej v reakčnej zmesi ako vedľajší produkt zrážacej reakcie, sa za vlhka pridá aspoň jedna zo skupiny látok, ktorých teplota varu ich zmesí s vodou je za rovnakých tlakových podmienok nižšia než je teplota varu čistej vody, pričom takáto látka, alebo zmes látok sa obmedzene mieša s vodou.

Pre túto látku alebo zmes takýchto látok ďalej platí, že jej merná hmotnosť pri rovnakej teplote je nižšia, alebo vyššia než je merná hmotnosť vody.

Ďalej sa k hlavnému reakčnému produktu zrážacej reakcie prípadne pridá ešte niektorá zo solí zinku a/alebo medi a/alebo mangánu a ďalej prípadne tiež niektorá z látok stabilizujúcich reakčný produkt. Takto získaná zmes sa pri atmosferickom tlaku alebo tlaku nižšom než je atmosferický tlak podrobí varu, pričom zo zmesi pár po ich kondenzácii sa oddelí voda, pričom látka alebo zmes látok charakterizovaných uvedenými vlastnosťami sa vracia späť do pro-

stredia, v ktorom dochádza k varu a destilácii.

V záujme dosiahnutia podstatného zjednodušenia a tým i zefektívnenia technológie prípravy koncentrovaných, jemne dispergovaných kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín je možné destiláciu vody uskutočňovať už aj v prítomnosti finalizačných prísad — látok upravujúcich vlastnosti účinnej látky.

Z látok, ktoré sa ukázali byť vhodné pre prípravu koncentrovaných, jemne dispergovaných kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín spôsobom podľa vynálezu už i za atmosferického tlaku možno uviesť napríklad: n-alkálny (n-pentán, n-hexán), petroléter, cyklohexán, benzín, trichlórmetán-chloroform, sírouhľik a podobne. Za zníženého tlaku možno používať napríklad: tetrachlórmetán — chlorid uhličitý, benzén, toluén, xylén a niektoré ďalšie aditívy.

Spôsob prípravy koncentrovaných kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín podľa vynálezu možno teoreticky zdôvodniť takto:

Keď sa dve navzájom nerozpustné a chemicky inertné kvapalné látky (látka A a látka B) spolu zahrievajú, každá z nich sa vyparuje tak, ako keby druhej látky v systéme nebolo. Parciálne tlaky ich pár sa teda rovnajú tlakom pár čistých zložiek  $p_A^0$  a  $p_B^0$ . Ak predpokladáme, že pre plynnú zmes platí Daltonov zákon, môžeme pre celkový tlak nad zmesou oboch kvapalín P napísať:

$$P = p_A^0 + p_B^0.$$

Keďže tlak nasýtených pár čistých zložiek  $p_A^0$  a  $p_B^0$  nezávisí od ich množstva zrejme ani celkový tlak nad zmesou kvapalín nie je závislý od ich vzájomného pomeru v zmesi.

Ako je známe, kvapalina vrie vtedy, keď sa tlak jej nasýtenej pary vyrovná okolitému — vonkajšiemu tlaku. Keďže celkový tlak P je vždy väčší ako hodnota parciálnych tlakov jednotlivých čistých zložiek  $p_A^0$  a  $p_B^0$  je i teplota varu takejto zmesi vždy nižšia ako teploty varu oboch čistých zložiek zmesi. Teplota varu takejto zmesi ostáva konštantnou až dovtedy, kým sa celkom neodparí jedna zo zložiek. Potom sa teplota skokom zmení na teplotu varu druhej zo zložiek.

Spôsob prípravy koncentrovaných a jemne dispergovaných kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín podľa vynálezu objasňujú, ale neobmedzujú nasledujúce príklady.

#### Príklad 1

Modifikovaným FLENNROVÝM postupom (US pat. č. 2 609 389) podľa ZAVIZINA (Chim. prom. 3, 174 až 175, 1972) sa pripravil vodný roztok etylénbisditiokarbamidanu amónneho.

Do sulfonačnej banky opatrenej spätným chladičom, miešadlom, sklenenou a nasýtenou kalomelovou elektródou, prikvapkávacími lievikmi a teplomerom, umiestnenej v temperačnom vodnom kúpeli, sa navážilo 511,54 g destilovanej vody a 310,31 g chemicky prečisteného a destilovaného sírouhľika (PITRA, J. — VESELÝ, Z. KAVKA, F.: Laboratorní úprava chemikálií a pomocných látek. SNTL — Praha 1969, str. 80) prevrstveného 26,76 g destilovanej vody.

Za miešania a cirkulácie vody cez spätný chladič sa v priebehu 25 minút do banky, cez prikvapkáváciu nálevku ústiacu pod hladinu zádrže, zadávkovalo 115,57 g preddestilovaného 1,2-etándiamínu (etyléndiamínu). Počas dávkovania 1,2-etándiamínu zvýšila sa teplota reakčnej zmesi z 20,5 °C na 38,5 °C, pričom hodnota pH reakčnej zmesi sa v priebehu prvých piatich minút zvýšila z pôvodných 5,7 na 10,1 a potom postupne klesla až na hodnotu 7,70.

Po zadávkovaní celého návažku 1,2-etándiamínu sa započalo s rovnomerným dávkovaním 25,16 %-nej čpavkovej vody cez prikvapkávací lievik. V priebehu 15-tich minút sa zadávkovalo 263,1 g tejto čpavkovej vody, pričom reakčná zmes sa zohriala na 42 °C a pH reakčnej zmesi dosiahlo hodnotu 8,6.

Po ukončení dávkovania čpavkovej vody sa reakčná zmes za stáleho miešania temperovala na teplotu cca 40 °C po dobu dvoch hodín (hodnota pH reakčnej zmesi po ukončení temperovania bola 8,9). Potom sa zo sulfonačnej banky odstránil spätný chladič a oba prikvapkávacie lieviky a reakčná zmes sa za miešania rýchlo zohriala na teplotu 57 °C, čím sa odstránili zvyšky nezreagovaného CS<sub>2</sub>.

Po ochladení produktu reakcie — žltó sfarbeného číreho roztoku sa v ňom chemickou analýzou určil obsah účinnej látky. Výsledok rozboru ukázal, že uvedeným postupom sa pripravilo cca 1,2 kg 36,4 %-ného vodného roztoku 1,2-etán-bisditiokarbamátu amónneho. Pripravený vodný roztok 1,2-etán-bisditiokarbamátu amónneho (EBDTK-NH<sub>4</sub>) sa používal pri príprave koncentrovaných kovových solí tradičným spôsobom, ako aj spôsobom podľa vynálezu.

#### Príklad 2 a 3

V záujme prípravy zrovnávacích — kontrolných vzoriek koncentrovaných kovových — manganatých solí 1,2-etán-bisditiokarbamidovej kyseliny (MANEBu) sa pri príprave vzoriek č. 2 a 3 postupovalo dvoma rozličnými klasickými spôsobmi. V prípade prípravy vzorky č. 2 sa po zrážaní destilovanou vodou premytý koláč účinnej látky sušil vo vzdušnej atmosfére pri atmosferickom tlaku pri teplote 50 až 60 °C. Pri príprave vzorky č. 3 sa filtračný koláč po premytí destilovanou vodou sušil v labora-

tórnej vákuovej sušiarňi kabínkového typu pri teplote 40 až 45 °C.

Pri príprave filtračného koláča sa postupovalo takto:

Do kádinky obsahujúcej cca 63,1 g 36,4 percentného vodného roztoku 1,2-etàn-bis-ditiokarbamátu amónneho (EBDTK-NH<sub>4</sub>) sa za miešania sklenenou tyčinkou vlialo cca 36,9 g vodného roztoku MnSO<sub>4</sub> obsahujúceho 13,86 ° Mn. Reakčná zmes sa miešala 5 minút a potom sa nechala 30 minút voľne sedimentovať. Potom sa vyčírená vrstva nad žltou zrazeninou zliala a zrazenina sa zaliala cca 200 cm<sup>3</sup> destilovanej vody. Po dôkladnom premiešaní sa zrazenina nechala opäť 30 minút voľne sedimentovať.

Po opätovnom zliatí vyčírenej vodnej vrstvy sa dekantácia zrazeniny destilovanou vodou opakovala ešte raz obdobným spôsobom. Po zliatí vyčírenej vodnej vrstvy po druhej dekantácii sa ďalšie podiely vodnej fázy odstránili od zrazeniny filtráciou cez skladaný filtračný papier, pričom na kvantitatívne prenesenie zrazeniny na filter a jej premytie sa použilo cca 50 cm<sup>3</sup> destilovanej vody.

Vlhký filtračný koláč bol potom (v prípade príkladov č. 2, resp. 3) prenesený z filtračného papiera na hodinové sklíčko a ďalej bol sušený na vzduchu pri atmosferickom tlaku, resp. za vákuu (laboratórna olejová rotačná výveva) do konštantnej hmotnosti sušených vzoriek.

Pri sušení v laboratórnej kabínkovej sušiarňi pri atmosferickom tlaku (príprava vzorky č. 2) bola nameraná priemerná teplota 52,7 °C, pričom meraním určené extrémne hodnoty boli: min. 48 °C a max. 60 °C. Sušenie bolo ukončené po 1 650 minútach, kedy vzorka vykazovala pri uvedených podmienkach sušenia konštantnú hmotnosť. Takto bola pripravená vzorka neupraveného MANEBu, ktorá obsahovala:

40,63 hmot. % celkovej síry  
10,33 hmot. % celkového dusíka a  
17,92 hmot. % mangánu.

Z uvedených výsledkov chemického rozboru vyplývalo, že vzhľadom na obsah síry získaný produkt obsahoval 84,05 % účinnej látky, pričom obsah účinnej látky vzťahnutý na Mn bol 86,53 %.

Pri príprave vzorky č. 2 sušením premytého filtračného koláča v laboratórnej vákuovej sušiarňi kabínkového typu prebiehalo sušenie pri podtlaku laboratórnej rotačnej olejovej vývevy pri teplote 40 °C až 45 stupňov C. Sušenie za týchto podmienok bolo ukončené po 1 335 minútach, kedy bola už hmotnosť sušenej vzorky konštantná. Vzorka takto pripraveného koncentrovaného, neupraveného MANEBu (1,2-etàn-bis-ditiokarbamátu manganaťého) obsahovala:

38,54 hmot. % celkovej síry  
10,66 hmot. % celkového dusíka  
17,98 hmot. % mangánu

Na základe týchto výsledkov chemického rozboru možno vypočítať, že obsah účinnej látky (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Mn) vzhľadom na obsah síry v reakčnom produkte bol 79,73 % a vzhľadom na obsah mangánu bol 86,82 %.

Oba produkty (vzorka č. 2 a 3) i po rozdružení tyčinkou medzi dvoma papiermi mali značne hrubozrnný charakter.

#### Príklad 4 až 10

V rámci týchto laboratórnych pokusov sa pri príprave koncentrovaného 1,2-etàn-bis-ditiokarbamátu manganaťého (MANEBu) postupovalo jedným z možných spôsobov podľa vynálezu.

Analogickým spôsobom ako bolo uvedené v príkladoch č. 2 a 3 a pri použití rovnakých reakčných zložiek sa i v súvislosti s týmito pokusmi pripravoval mokrý — destilovanou vodou premytý — filtračný koláč 1,2-etàn-bis-ditiokarbamátu manganaťého.

Časť mokrého premytého koláča sa preniesla do varnej banky objemu 500 cm<sup>3</sup>, opatrenej stredovým zábrusom NZ 29 pre umiestnenie destilačného nástavca so spätným chladičom a s jedným až dvoma zábrusmi NZ 14,5 pre umiestnenie zábrusových teplomerov (meranie teploty v parnej a prípadne i kvapalnej fáze).

V ďalšom sa návažok mokrého premytého filtračného koláča zalial niektorým z týchto overovaných aditívov v zmysle vynálezu:

xylén, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (čistý);  
petroléter (Aether petrolei, 30 až 70 °C, v zmysle TPD 33-045-62);  
benzén, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (čistý);  
n-hexán, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub> (čistý, VEB JENA-PHARM-LABORCHEMIE APOLDA, DDR);  
benzín (lekársky);  
toluén, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (čistý, v zmysle PND 36-038-67);  
cyklohexán, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (čistý).

Potom sa varná banka umiestnila v elektricky vyhrievanom topnom „hniezde“ a na stredový zábrus NZ 29 sa umiestnil špeciálny destilačný nástavec so spätným, vodou chladeným chladičom. Destilačný nástavec umožňoval voľný priechod pár z banky do spätného chladiča a ďalej zabezpečoval kontinuálne rozdeľovanie kvapalného kondenzátu v deličke pod spätným chladičom, ako aj plynulý odtok ľahšej organickej kvapalnej fáze z hornej časti deličky späť do varnej banky. Po umiestnení teplomerov do zábrusových tubusov (NZ 14,5) a otvorení prívodu chladiacej vody do spätného chladiča sa začalo s ohrevom varnej banky.

Tabuľka č. 1

Prehľad základných údajov o laboratórnych pokusoch — k príkladom č. 4 až 10

Prí- klad č.	Použitý aditív	Návažky (g)		Teplota (°C)		Trva- nie desti- lácie (min)	Objem vy- desti- lova- nej vody (cm <sup>3</sup> )	Chemické zloženie koncentrátov MANEBu (hmot. %)		Obsah účinnej látky vzhlá- dom na obsah (%)			
		premytý mokrý filtračný koláč	aditív	kvapalná fáza začiatok desti- lácie	koniec desti- lácie			parná fáza začiatok desti- lácie	koniec desti- lácie	celk. S	N	Mn	S
4	xyléň, C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	20,70	300	—	—	—	180	13,5	33,22	10,56	30,60	x	x
5	petroléter	25,25	270 cm <sup>3</sup>	—	—	—	720	16,9	44,42	11,49	20,52	91,9	99,1
6	benzén, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	23,95	220	72,5	79,6	72,0	240	13,4	44,70	11,20	20,86	92,5	100,7
7	n-hexán, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	22,54	165	—	—	64—65	355	12,0	44,48	11,14	20,16	92,0	97,3
8	benzín	29,04	130,4	66,0	66,4	65,0	505	16,0	45,11	11,01	20,32	93,3	98,1
9	toluén, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	22,43	215,7	—	—	86,0	345	12,0	44,30	11,20	21,36	91,6	103,1
10	cyklohexán, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	29,13	195,0	77,3	80,0	77,0	260	16,0	44,87	11,02	20,36	92,8	98,3

x) produkt bol termicky degradovaný, čo sa prejavilo i zmenou jeho farby (špinavo-žltá šedý)

Po dosiahnutí varu sa ohrev vhodne znížil. Parná fáza zložená z pár organického aditívu a vody kondenzovala v spätnom chladiči a kontinuálne stekala do deličky, v ktorej dochádzalo k oddeľovaniu špecificky ťažšej vody od organického aditívu. Oddelený organický aditív odtekal cez prepád umiestnený v hornej časti deličky späť do varnej banky.

Obsah varnej banky sa udržiaval na teplote varu až dovtedy, kým sa ešte menil objem vodného kondenzátu v deličke. Potom sa ohrev zastavil a po ochladnutí obsahu varnej banky sa tuhá fáza tvorená koncentrovaným 1,2-etán-bis-ditiokarbamátom manganatým oddelila od kvapalného organického aditívu filtráciou cez skladaný filtračný papier. Zvyšky kvapalného organického aditívu sa odstránili odparením v evakuovanom exsikatore. Prehľad základných údajov o urobených laboratórnych pokusoch (príklady č. 4 až 10) obsahuje tabuľka č. 1.

V prípade použitia xylénu (príklad č. 4) a čiastočne aj toluénu (príklad č. 9) došlo k termickému rozkladu produktu v dôsledku príliš vysokej teploty varu použitého organického aditívu, resp. jeho zmesi s vodou. Uvedené aditívy by bolo možné pre sledovaný účel použiť pri zníženom tlaku nad vriacou zmesou, prípadne v zmesi s ďalšou vhodnou látkou v zmysle vynálezu.

#### Príklad 11

V rámci tohoto laboratórneho pokusu sa používala rovnaká aparatúra i pracovný postup ako v prípade predošlých príkladov č. 4 až 10. Ako aditív v zmysle vynálezu sa použil čistý lekárenský benzín. Na rozdiel od pokusov uvádzaných v príkladoch č. 4 až 10 sa pred prídavkom benzínu pridal k premytému mokrému filtračnému koláču získanému zrážaním (postupom podľa príkladu č. 2 a 3) cca 63,1 g 36,4 %-ného vodného roztoku 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu amónneho (EBDTK-NH<sub>4</sub>) s 36,9 g vodného roztoku MnSO<sub>4</sub> (13,86 % Mn), ešte i návažok kryštalického síranu zinočnatého.

Hmotnostné množstvá jednotlivých zložiek boli takéto:

36,4 %-ný vodný roztok 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu amónneho	63,19 g
vodný roztok MnSO <sub>4</sub> (13,86 % Mn)	36,85 g

resp. na var s aditívom — čistým benzínom sa navážilo:

52,8 g mokrého vodou premytého filtračného koláča	
2,85 g ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O, p. a.	
169,5 g lekárenského benzínu.	

Teplota kvapalnej a parnej fázy na začiatku destilácie bola 64,0 °C a tesne pred jej ukončením bola 66,6 °C. V priebehu

1 045 minút destilácie došlo k vydestilovaniu 30,2 cm<sup>3</sup> vodnej fázy (ďalej sa už objem vodnej fázy nemenil). Tuhý, jemne v benzíne rozdispergovaný koordinačný produkt zinočnatého kationu s 1,2-etán-bis-ditiokarbamátom zinočnatým (MANCOZEB), bol od kontinuálnej kvapalnej fázy tvorenej benzínom oddelený filtráciou cez skladaný filtračný papier. Filtráciou sa získalo 42,9 g vlhkého MANCOZEBu, z ktorého sa po odparení zvyškov benzínu v evakuovanom exkatore získalo 24,5 g vysokokonzentrovaného, veľmi jemného MANCOZEBu.

Chemickou analýzou získaného produktu sa zistilo, že tento obsahoval:

43,85 hmot. % celkovej síry,
10,21 hmot. % celkového dusíka,
19,88 hmot. % mangánu a
1,66 hmot. % zinku.

#### Príklad 12

V záujme získania objektívnej predstavy o veľkosti častíc koncentrovaných kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín získaných tradičnými spôsobmi, ako i postupom podľa vynálezu, urobili sa mikroskopické merania viacerých vzoriek 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu manganatého (MANEBu), zinočnatého (ZINEBu), ako aj vzoriek koordinačnej zlúčeniny zinočnatého kationu s 1,2-etán-bis-ditiokarbamátom manganatým (MANKOZEBu).

Meraniami sa jednoznačne potvrdilo, že v priebehu dehydratácie premytých vzoriek kovových solí alkylditiokarbamidových kyselín v prítomnosti aditívov v zmysle vynálezu, dochádza k účinnému rozdrúžovaniu aglomerátov až do formy primárnych častíc. Konečným dôsledkom je potom vznik podstatne jemnejších produktov, ktoré už obvykle nevyžadujú ďalšiu úpravu mletím. Uvedené tvrdenia sú dokumentované nasledujúcimi mikrofotografiami vzoriek koncentrovaných MANEBov z pokusov popísaných v príkladoch č. 2, 3 a 8 (obr. 1 až 4).

#### Príklad 13

Zostava strojnotechnologického zariadenia popisovaného v tomto príklade, ilustrujúcom spôsob prípravy koncentrovanej a jemne dispergovanej koordinačnej zlúčeniny zinočnatého kationu s 1,2-etán-bis-ditiokarbamátom manganatým (MANKOZEB-u) podľa vynálezu, je schematicky znázornená na obr. č. 5.

Do kotla 1, opatreného miešadlom, sa predložil vodný 28,34 %-ný roztok dvoj-amónnej soli kyseliny 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej (EBDTK-NH<sub>4</sub>) 101, pripraveného spôsobom podľa čs. AO č. 237 725, ktorého merná hmotnosť pri 20 °C bola 1 099,9 kg · m<sup>-3</sup>, pH neriedeného roztoku 8,9 a index lomu n<sub>20</sub> °C = 1,443,, pričom na každých

100 hmot. dielov tohoto vodného roztoku sa za účinného miešania ďalej postupne pridalo 49,12 hmot. dielov vodného roztoku síranu manganatého obsahujúceho 12,26 hmot. percent Mn **102**.

Po ukončení dávkovania síranu manganatého sa do kotla **1** pridalo ešte 0,1 hmot. dielov hexametyléntetramínu — urotropínu **103** na každých 100 hmot. dielov reakčnej zmesi.

Reakčná zmes — vodná suspenzia jasno žltej farby sa miešala ešte asi 15 minút. Potom sa suspenzia zhromažďuje v miešanom zásobníku **2**, z ktorého sa odstredivým čerpadlom **3** dopravuje na separáciu pomocou rotačného vákuového filtra **4**, na ktorom sa surový filtračný koláč premýva vodou **104**. Vlhký filtračný koláč z rotačného vákuového filtra **4** sa zhromažďuje v rozplavovacom kotli **5** opatrenom účinným miešaním, v ktorom sa filtračný koláč rozdispergoval asi v 3-násobne väčšom množstve vody **104**.

Uvedeným spôsobom pripravená zriedená vodná suspenzia 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu manganatého (MANEBu) sa čerpadlom **6** prečerpávala na rotačný vákuový filter **7**, na ktorom sa dosiahlo oddelenie tuhej — diskontinuálnej fázy od filtrátu — zriedeného vodného roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , tvoriaceho kontinuálnu fázu separovanej suspenzie.

Filtračný koláč na filtri **7** sa premyl cca 0,5 %-ným vodným roztokom urotropínu **105**. Vlhký filtračný koláč z rotačného vákuového filtra **7** sa zhromažďuje v kontajneroch **8**, pričom na každý hmotnostný diel  $\text{Mn}^{2+}$  vo vlhkom koláči sa filtračný koláč prevrstvil 0,55 hmot. dielmi kryštalického  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **106** a na každých 100 hmotnostných dielov premytého vlhkého filtračného koláča MANEBu sa ešte pridalo 0,45 hmot. dielov urotropínu **103**.

Návažok vlhkého filtračného koláča, kryštalického síranu zinočnatého a urotropínu sa preniesol do sušiarne typu Lödige **9**, do ktorej sa zo zásobníka benzínu **10** na každých 100 hmot. dielov preloženej zmesi pridalo asi 300 hmot. dielov benzínu **107**.

Po uzatvorení sušiarne za účinného miešania započalo s ohrevom jej obsahu cirkulujúcou horúcou vodou, pričom po dosiahnutí teploty cca 65 °C začal obsah sušiarne vriieť, pričom zmes benzínových pár a vody kondenzovala v chladiči **11**. Kondenzát pozostávajúci z benzínu a vody sa zhromažďoval v deličke **12**, z ktorej špecificky ľahší benzín, tvoriaci hornú vrstvu, plynule odtekal do sušiarne **9** a voda **104** tvoriaca spodnú vrstvu odtekala cez deličku **13**.

Keď kondenzát za chladičom **11** už neobsahoval žiadnu vodu, uzatvoril sa spätný tok benzínu do sušiarne a tento sa začal zhromažďovať v zásobníku benzínu **10**.

Uvedeným spôsobom sa benzín vydestiloval z materiálu tvoriaceho zádrž sušiarne **9**. Po odstránení posledných zvyškov použitého aditívu sa koncentrovaná a veľmi jemne dispergovaná koordináčna zlúčenina zi-

nočnatého katiónu s 1,2-etán-bis-ditiokarbamátom manganatým **108**, obsahujúca na 31 hmot. dielov 1,2-etán-bis-ditiokarbamátového iónu 8 hmot. dielov viazaného mangánu a 1 hmot. diel zinku, výpustným otvorom v dne sušiarne, za miešania vypustila zo sušiarne **9**.

#### Príklad 14

V tomto príklade uvádzaná schéma strojnotechnologického zariadenia, ilustrujúca využitie spôsobu prípravy koncentrovanej a veľmi jemne dispergovanej koordináčnej zlúčeniny zinočnatého katiónu s 1,2-etán-bis-ditiokarbamátom manganatým (MAN-KOZEB) je schematicky znázornená na obrázku č. 6.

V zrážacom kotli **1** sa obdobným spôsobom ako v predošlom príklade **13** pripraví surový 1,2-etán-bis-ditiokarbamát manganatý (MANEB), ktorý sa v premývacom kotli — dekantátore **2** minimálne dva razy opakovanou dekantáciou zbaví síranu amonného, soli vznikajúcej v reakčnej zmesi ako vedľajší produkt zrážacej reakcie.

Zahustená vodná suspenzia premytého 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu manganatého sa zriedi prídavkom aditívu (napr. benzín, cyklohexán, benzén a pod.) **107** a príslušnou potrubnou trasou sa preniesie do destilačného kotla **3**, do ktorého sa ďalej pridá na každý hmotnostný diel mangánu v reakčnej zmesi 0,55 hmot. dielov kryštalického  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **106** a 0,075 hmot. dielov hexametyléntetramínu — urotropínu **103**.

Po doplnení aditívu zo zásobníka **8** sa destilačný kotol **3** uzavrie a za miešania sa jeho obsah temperuje ohrevom nízkotlakovou parou alebo horúcou vodou tak, aby suspenzia vrela, pričom zmes pár aditívu a vodná para kondenzujú v chladiči **4**.

Kondenzát pozostávajúci zo zmesi dvoch vzájomne sa namiešajúcich kvapalín sa rozdeľuje v deličke **5**, pričom aditív vyznačujúci sa nižšou mernou hmotnosťou než voda, tvorí v deličke hornú vrstvu a odteká bočným prepadom späť do kotla **3**, v ktorom prebieha var reakčnej zmesi.

Po vydestilovaní všetkej vody uzatvorí sa spätný tok aditívu z deličky **5** do destilačného kotla **3** a jeho časť sa z reakčnej zmesi vydestiluje do zberného zásobníka aditívu **8**. Zahustená suspenzia MANKOZEBu v aditíve sa potom vypustí z kotla **3** do sušiarne typu Lödige **6**, do ktorej sa ďalej pridá 0,11 hmot. dielov suchého dispergátora **109**, pozostávajúceho z 50 % Slovasolu SF a z 50 %  $\text{SiO}_2$  a 0,2 hmot. dielov práškových zahustených sulfitových výpalkov na každý hmotnostný diel mangánu v reakčnej zmesi.

Z reakčnej zmesi sa potom za zníženého tlaku a ohrevu sušiarne horúcou cirkulujúcou vodou v duplikátore, pri účinnej homogenizácii obsahu sušiarne, vydestilujú

zvyšky aditívu. Vydestilovaný aditív po kondenzácii v chladiči 7 sa zhromažďuje v zásobníku aditívu 8.

#### Príklad 15

Vlhký premytý filtračný koláč dihydrátu etylénbisditiokarbamidanu manganatého, pripravený postupom popísaným v príklade 2 a 3 sa v sklenenej varnej banke (pozri príklady 4 až 10) zalial čistým lekárenským benzínom, tak, že hmotnostné množstvo benzínu bolo asi 7-násobkom hmotnosti filtračného koláča.

Banka sa umiestnila v elektricky vyhrievanom „hniezde“, pričom na jej stredový zábrus NZ 29 sa umiestnil špeciálny destilačný nástavec so spätným chladičom (funkcia nástavca je vysvetlená v rámci príkladov 4 až 10) a do postranných hrdiel varnej banky ukončených zábrusmi (NZ 14,5) sa vsunuli zábrusové teplom éry umožňujúce sledovanie teplôt kvapalnej a parnej fázy.

Po 6 hodinách destilácie sa množstvo vody v deličke pod spätným chladičom už ďalej nemenilo, pričom zloženie tuhého podielu vo varnej banke odpovedalo bezvodému etylénbisditiokarbamidanu manganatého (MANEBu). Teplota kvapalnej a parnej fázy sa v priebehu destilácie pohybovala v rozmedzí 64 až 67 °C.

Potom sa ohrev zastavil a po vychladnutí sa benzínová suspenzia bezvodého MANEBu rozdelila filtráciou.

Ďalej sa 10 hmotnostných dielov uvede- ným spôsobom získaného bezvodého MANEBu rozsuspendovalo vo vodnom roztoku obsahujúcom 0,5 hmot. dielov  $ZnSO_4$  v 10 hmot. dieloch vody. Takto pripravená suspenzia sa miešala 1 hodinu pri laboratórnej teplote (25 až 20 °C). Potom sa vodná suspenzia prevrstvila opäť čistým lekárenským benzínom a voda obsiahnutá v reakčnej sústave sa oddelila destiláciou s benzínom — obdobným spôsobom ako v prípade už popísaného odvodňovania premytého filtračného koláča dihydrátu etylénbisditiokarbamidanu manganatého.

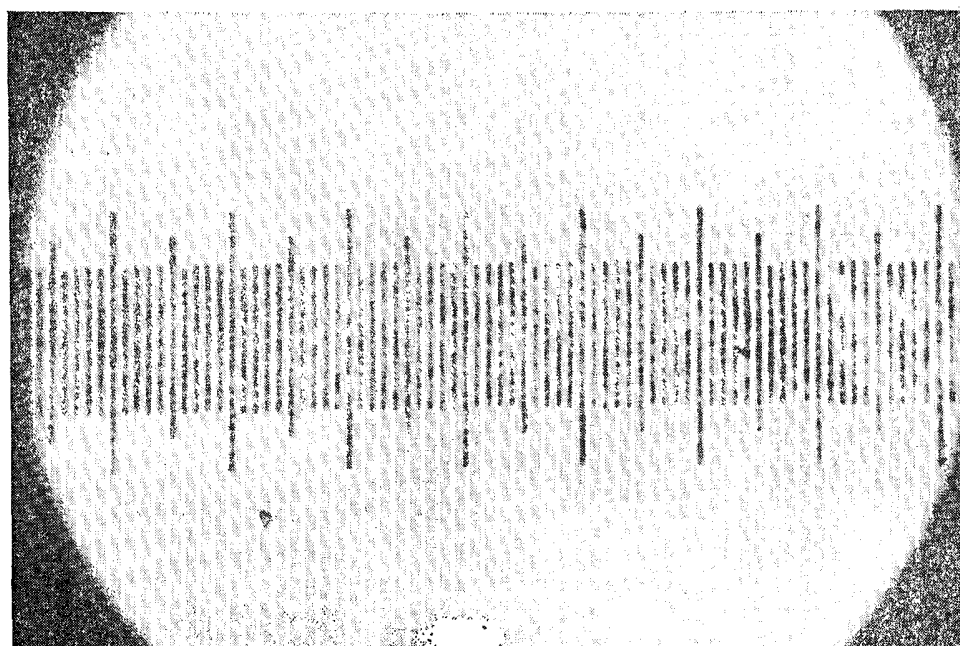
Po ukončení destilácie vody sa benzínová suspenzia rozdelila filtráciou, pričom zvyšky benzínu sa z filtračného koláča odstránili odparením v evakuovanom exsíkátore. Preosiatím takto pripraveného produktu sa získalo 9,1 hmot. dielov koordinačnej zlúčeniny zinočnatého katiónu s 1,2-etán-bis-ditiokarbamátom manganatým (MANCO-ZEB). Produkt sa dôkladne premyl zmesným roztokom metanolu a destilovanej vody a vysušil pri 50 °C a tlaku 5 mm. Takto pripravený produkt obsahoval 1,9 % Zn, 20,3 percenta Mn, 56 %  $CS_2$ , 10,2 % N, 17,6 % C a 2,3 % H.

#### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy koncentrovaných, jemne dispergovaných kovových solí alkylditio- karbamidových kyselín reakciou vodoroz- pustnej kyseliny s najmenej jednou vodo- rozpustnou soľou mangánu a/alebo zinku a/alebo medi vyznačujúci sa tým, že k hlav- nému produktu zrážacej reakcie sa po od- stránení soli, vznikajúcej v reakčnej zmesi ako vedľajší produkt zrážacej reakcie, za vlhka pridá aspoň jedna zo skupiny látok s teplotou varu ich zmesi s vodou nižšou než teplota varu vody za rovnakého tlaku, pričom takáto látka, alebo zmes látok je obmedzene miešateľná s vodou a jej merná hmotnosť pri rovnakej teplote je nižšia ale- bo vyššia než je merná hmotnosť vody, da-

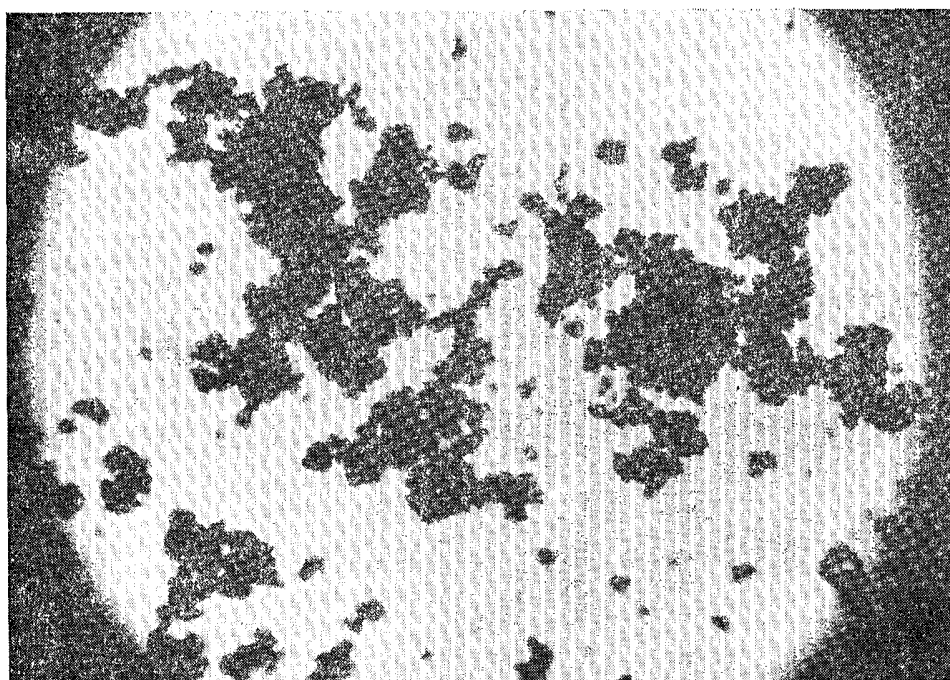
lej sa k hlavnému reakčnému produktu zrá- žacej reakcie prípadne pridá ešte niektorá zo solí zinku a/alebo medi a/alebo mangánu a ďalej prípadne tiež niektorá z látok sta- bilizujúcich reakčný produkt, takto získaná zmes sa pri atmosférickom tlaku alebo tla- ku nižšom, než je atmosférický tlak, uvedie do varu, pričom zo zmesi pár po ich kon- denzácii sa oddelí voda a látka alebo zmes látok charakterizovaných uvedenými vlast- nosťami sa vracia späť do prostredia, v kto- rom dochádza k varu a destilácii zmesi, pri- čom var a destilácia prípadne prebieha tiež v prítomnosti látok upravujúcich vlastnosti finálneho produktu.

Obr. 1



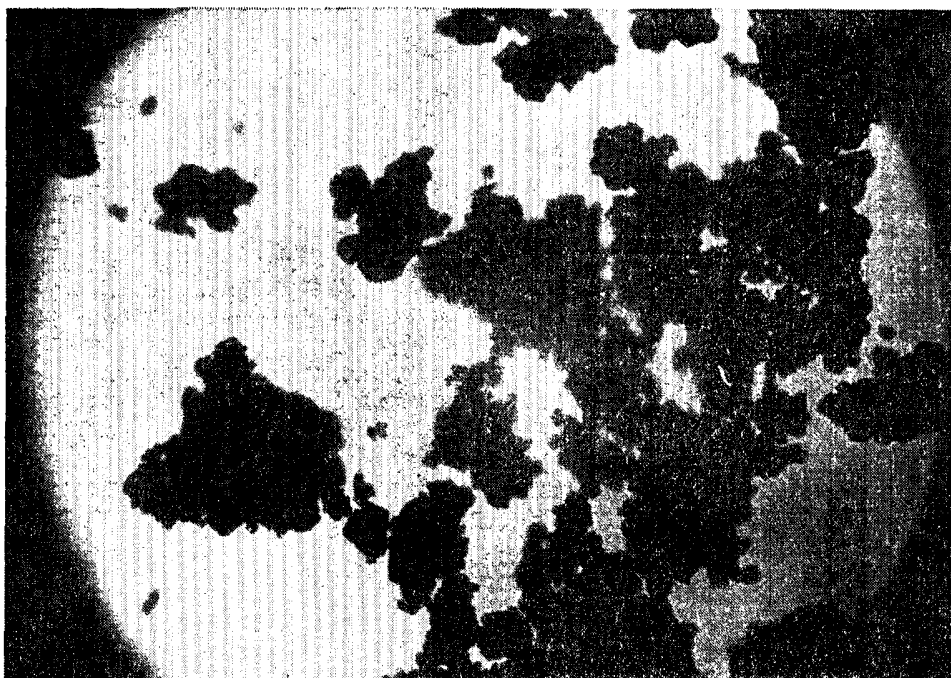
Objektívový mikrometer (celková dĺžka: 1 mm)

Obr. 2



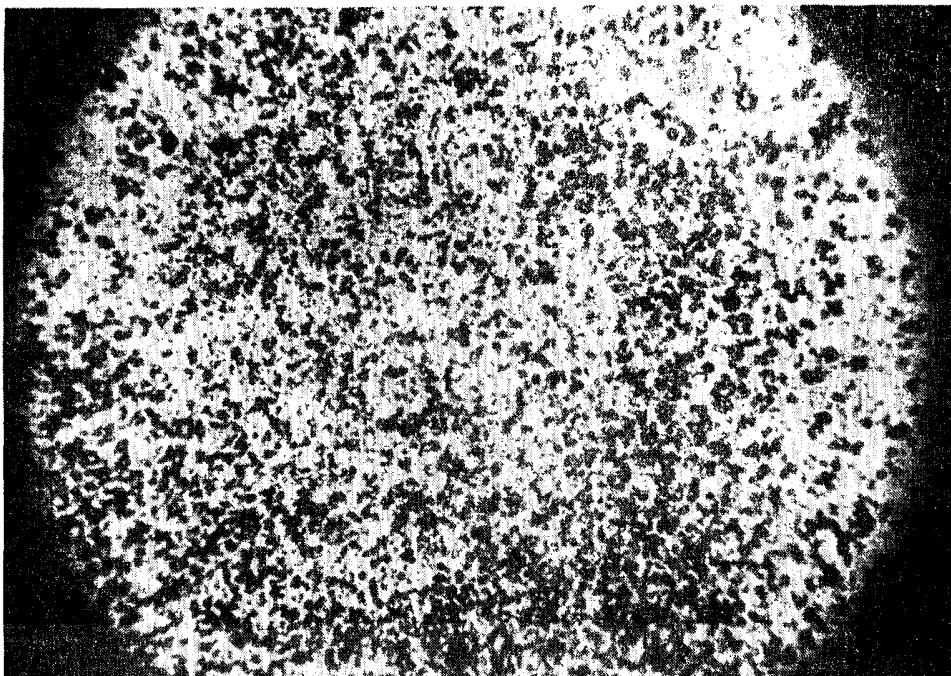
1,2-etan-bis-ditiokarbamat manganatý sušený pri atmosferickom tlaku pri teplote  $48^{\circ} - 60^{\circ}\text{C}$  (vzorka z príkladu č. 2)

Obr. 3

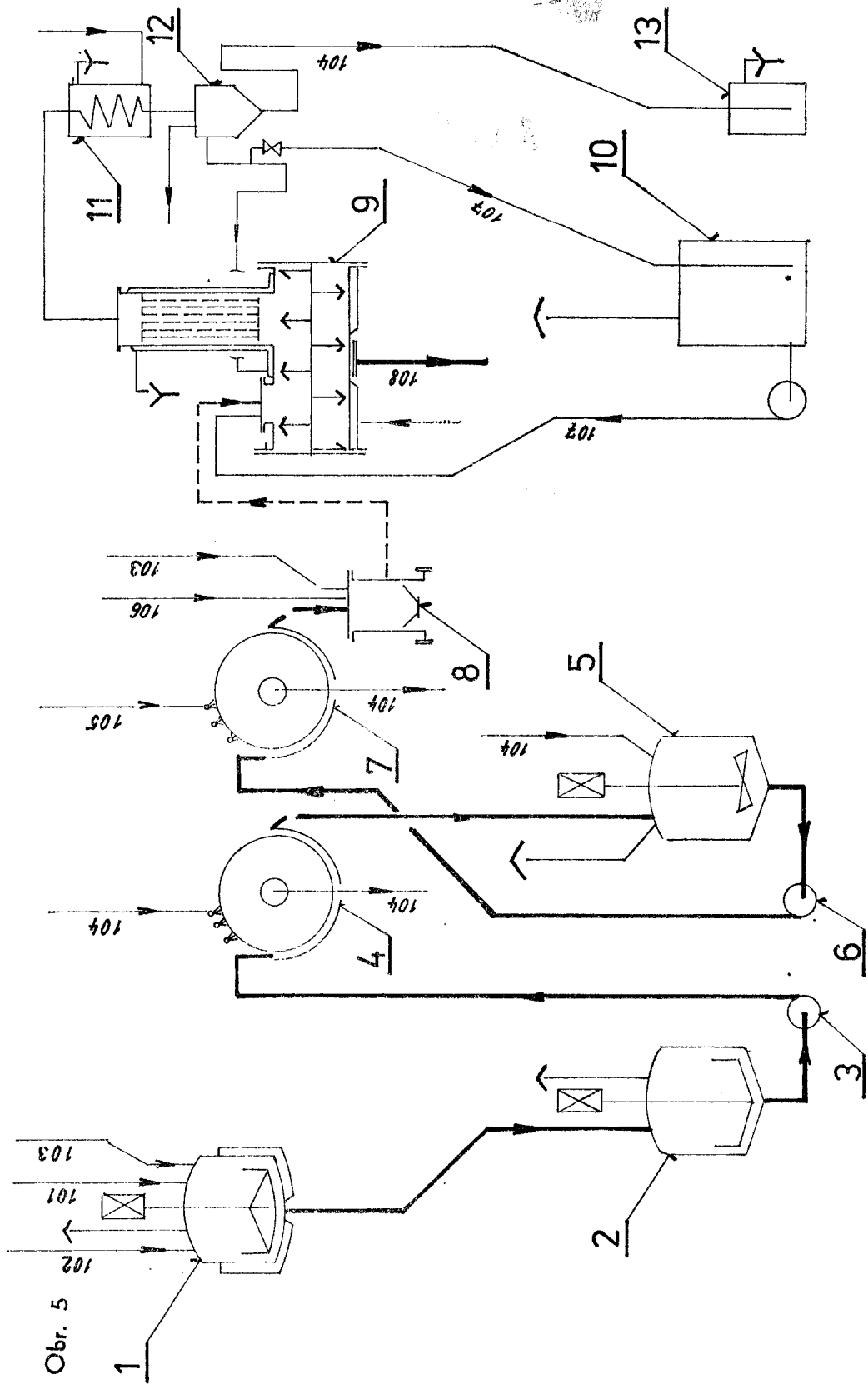


1,2-etán-bis-ditiokarbamát manganatý sušený v laboratórnej vákuovej sušiarňi pri podtlaku rotačnej olejovej vývevy a teplote 40° až 45°C [vzorka z príkladu č. 3].

Obr. 4



1,2-etán-bis-ditiokarbamát manganatý pripravený spôsobom podľa vynálezu za použitia benzínu ako aditívu (vzorka z príkladu č. 8).



Обр. 5

